

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-010620

(43)Date of publication of application : 20.01.1982

(51)Int.CI.

C08G 59/68
// H01B 3/40

(21)Application number : 55-084568

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 24.06.1980

(72)Inventor : HAYASE SHUJI
ITO TAKEO
SUZUKI SHIYUICHI
WADA MORIYASU

(54) CATALYST FOR POLYMERIZING EPOXY COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled catalyst having improved stability in air, compatibility with other materials, catalytic ability even at low temperature, capable of providing a cured material having improved electric properties in high yield, comprising a specific organosilicon compound and an organic type aluminum compound.

CONSTITUTION: A catalyst using both (A) an organosilicon compound(e.g., triphenylmethoxysilane, etc.) having at least one silicon atom directly linked to at least one hydrolyzable group(e.g., alkoxy, etc.) and at least one group having a multiple bond (e.g., vinyl, phenyl, etc.) and (B) an organic type aluminum compound[e.g., tris(acetylacetonato)aluminum, etc.]. For example, an epoxy compound is blended with 0.01W5wt.% prepared catalyst and cured at 100W180° C in the presence of a very small amount of water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫特許公報(B2) 昭57-57488

⑯Int.Cl.³
C 08 G 59/68識別記号
厅内整理番号
6958-4J⑯⑭公告 昭和57年(1982)12月4日
発明の数 1

(全10頁)

1

⑯エポキシ化合物重合用触媒

⑯特 願 昭55-84568

⑯出 願 昭55(1980)6月24日

⑯公 開 昭57-10620

⑯昭57(1982)1月20日

⑯発明者 早瀬修二

川崎市幸区小向東芝町1番地東京
芝浦電気株式会社総合研究所内

⑯発明者 伊藤武男

川崎市幸区小向東芝町1番地東京
芝浦電気株式会社総合研究所内

⑯発明者 鈴木脩一

川崎市幸区小向東芝町1番地東京
芝浦電気株式会社総合研究所内

⑯発明者 和田守叶

川崎市幸区小向東芝町1番地東京
芝浦電気株式会社総合研究所内

⑯出願人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

⑯代理人 井理士 津国肇

⑯引用文献

特開 昭56-2319(JP,A)

⑯特許請求の範囲

1 (1) 加水分解性基少なくとも1個と多重結合を有する基少なくとも1個とが直結したケイ素原子を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物、及び

(2) 有機系アルミニウム化合物

から成ることを特徴とするエポキシ化合物重合用触媒。

発明の詳細な説明

本発明は、エポキシ化合物重合用触媒に係り、特に常温における貯蔵安定性に優れている一方で、35比較的低温における硬化が可能なエポキシ樹脂組成物を実現する触媒に関する。

2

従来、エポキシ化合物の重合・硬化に使用される触媒としては、(1)有機金属化合物(例えば、トリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等)、(2)ルイス酸(例えば、 SnCl_4 、 AlCl_3 、 FeCl_3 、 BF_3 等)、(3)ホウ素錯体又はオニウムイオン錯塩(例えば、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、 $\text{BF}_4^- \cdot \text{OEt}_3$ 、 $\text{PF}_6^- \cdot \text{SPh}_3$ 等)、(4)金属アルコラート(例えば、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OR})_3$ 等、Rはアルキル基を意味する)などが知られている。

しかし、これらの触媒には、それぞれ次のような欠点があつた。(1)の有機金属化合物は、高活性で高分子量の重合体が得られる反面、空気中で不安定で取扱いに十分な注意を要し、樹脂組成物の触媒としては、使用し難い。(2)のルイス酸及び(3)の錯体・錯塩は、重合体の収率は高いが、高分子量のものが得られない。更に、これらを含む樹脂組成物は常温においても不安定で長期貯蔵が困難である。また、(4)の金属アルコラートにおいても、樹脂組成物の安定性が、悪い欠点がある。更に、上記(2)~(4)の触媒に共通する欠点として、エポキシ樹脂組成物の硬化触媒として使用した場合に、他の材料、即ちエポキシ樹脂、硬化剤、充填材などとの相溶性が悪く、特に無溶媒ワニスを調製する場合に障害となつた。また、これらの触媒を用いた場合、樹脂硬化物の電気特性(特に高温における誘電正接など)を良好なものとするためには150~180℃程度の高温キュアが必要であつた。

本発明は、これらの欠点を解消するためになされたものである。

即ち、本発明の目的は、(1)所要の分子量の重合体を高収率で得られる、(2)空気中で安定性が高く、しかも従来の触媒に比し比較的低温で高い触媒能を示す、(3)樹脂組成物を調製した場合に他の材料との相溶性がよく、得られた樹脂組成物が高い貯蔵安定性を有する、(4)比較的低温における硬化でも、優れた電気特性の樹脂硬化物を得ることがで

きる、などの特長を有するエポキシ化合物重合用触媒を提供することにある。

上記目的を達成するものとして見出された本発明のエポキシ化合物重合触媒は、

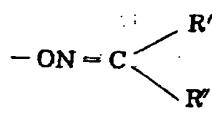
- (1) 加水分解性基少なくとも1個と多重結合を有する基(以下、「多重結合基」と略称する)少なくとも1個とが直結したケイ素原子を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物、及び

- (2) 有機系アルミニウム化合物

から成ることを特徴とするものである。

上記触媒の2成分の配合割合は、(2)の有機系アルミニウム化合物1モル当り、加水分解性基少なくとも1個と多重結合基少なくとも1個とが直結したケイ素原子が1個原子以上、好ましくは1~5個原子に相当するように、(1)の有機ケイ素化合物を配合することが好ましい。

更に詳細に説明すると、(1)の有機ケイ素化合物が有する「加水分解性基」とは、ケイ素原子に直結した残基で、水の存在下一定温度以上で加水分解してシラノール性水酸基($\equiv Si-OH$)を生成する残基であり、例えば炭素原子数1~5個のアルコキシ基; フエノキシ基; トリルオキシ基、バラメトキシフエノキシ基、バラニトロフエノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基; アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、フェニルアセトキシ基、ホルミルオキシ基等のアシロキシ基; 次式:



(式中、R'は同一でも異なつてもよく、炭素原子数1~5個のアルキル基である)で表わされる残基などである。

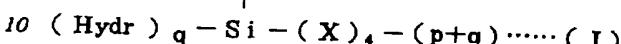
また(1)の有機ケイ素化合物が有する多重結合基とは、例えば、ビニル基、プロペニル基、1-もししくは2-ブチニル基、1-もししくは2-ベンチニル基等の炭素原子数1~5個のアルケニル基; 40 エチニル基、プロピニル基、1-もししくは2-ブチニル基、1-もししくは2-ベンチニル基等の炭素原子数1~5個のアルキニル基; フエニル基、トリル基、バラニトロフエニル基、バラメトキシ

フェニル基等のアリール基; アセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基などである。

本発明に用いる有機ケイ素化合物をより具体的に表すと、次のようなオルガノシラン及びオルガノポリシロキサンが該当する。

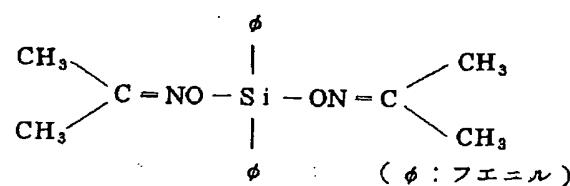
オルガノシランは、一般式(I)

(Mul)_p



[上式中、Mulは多重結合基を、Hydrは加水分解性基を表わし、Xは置換もしくは非置換の炭素原子数1~5個のアルキル基(ただし、置換基は重合反応に関与しない不活性なもの)、アラルキル基(重合反応に無関係な置換基を有していてもよい)を表わす。p及びqは1~3の整数で、p+qは4以下である。]で表わされる。

上記のオルガノシランのうち、本発明にとつてより好ましいものとしては、例えば、トリフェニルメトキシシラン、ジフェニルビニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、フェニルジビニルメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリ(バラニトロフエニル)メトキシシラン、トリアセチルメトキシシラン、2-ブチニルジフェニルメトキシシラン、ジ(2-ベンチニル)フェニルエトキシシラン、トリフルオロアセチルフェニルジエトキシシラン、ジフェニルベンゾイルメトキシシラン、トリ(バラエチルフエニル)プロポキシシラン、ジフェニルジアセトキシシラン、ジフェニルジプロピオニルオキシシラン、ジフェニルビス(トリフェニルアセトキシ)シラン、

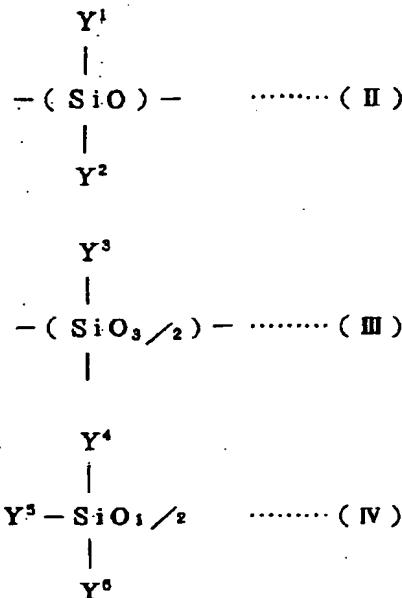


をあげることができる。

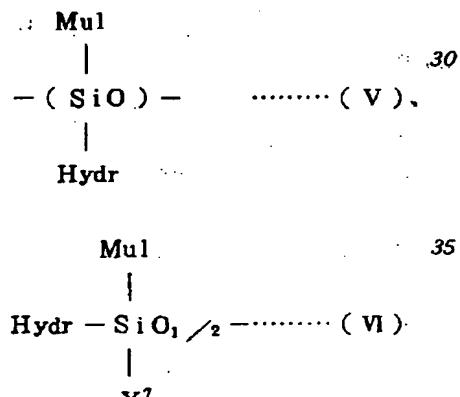
またオルガノシロキサンは、下記の式(II)で表わされる二官能性単位及び/又は式(III)で表わされる三官能性単位から成り、そのオルガノシロキサン鎖の末端が、式(IV)で表わされる一官

5

能性単位により封じられたものであつて、



(上式中、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 及び Y^6 は同一でも異なつてもよく、加水分解性基；多重結合基；又は置換もしくは非置換の炭素原子数 1 ～ 5 個のアルキル基（ただし、置換基は重合反応に関与しない不活性なもの）である) 特に、下記の式 (V) で表わされる二官能性単位及び式 (VI) で表わされる一官能性単位のうち少なくとも一つを含むものである。

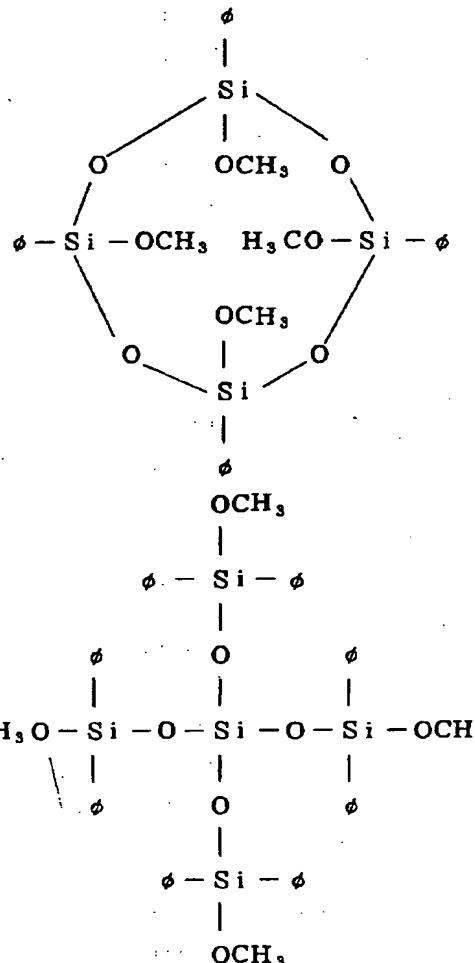


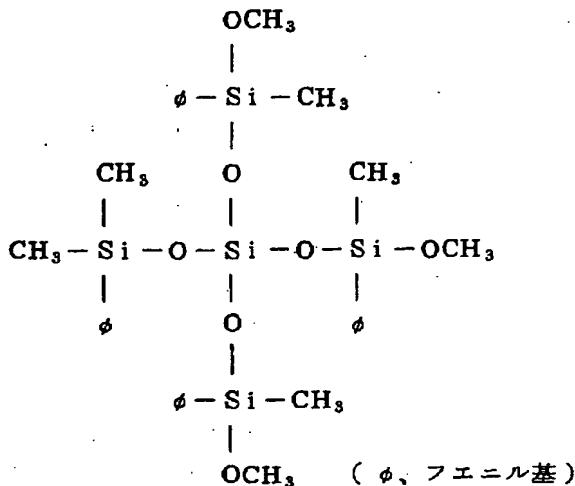
[上式中、Mul 及び Hydr は前記と同じ意味を表わし、 Y^7 は前記 $Y^1 \sim Y^6$ と同じ意味を表わす。] · 上記オルガノシロキサンのうち、重合度 50 以下で、式 (V) 又は式 (VI) で表わされるシロキ

6

サン単位当量（平均分子量 ÷ 1 分子中に含まれる式（V）および式（VI）のシロキサン単位の平均の数）が 700 以下であるものが本発明に適する。

上述のごときオルガノシロキサンのうち、本発明にとつてより好ましいものとしては、例えば1・3-ジメトキシ-1・3-ジメチル-1・3-ジフェニルジシロキサン、1・5-ジエトキシ-1・3・5-トリメチル-1・3・5-トリフェニルトリシロキサン、1・7-ジメトキシ-1・3・5・7-テトラメチル-1・3・5・7-テトラフェニルテトラシロキサン、1・3-ジメトキシテトラフェニルジシロキサン、1・5-ジメトキシ-3・3-ジメチル-1・1・5・5-テトラフェニルトリシロキサン、1・3・5-トリメトキシペンタフェニルトリシロキサン、1・5-ジメトキシヘキサ(p-トリル)トリシロキサン、





があげられる。

本発明の触媒の他の成分である有機系アルミニウム化合物としては、有機基として炭素原子数1～5個のアルキル基；炭素原子数1～5個のハロアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基など炭素原子数1～5個のアルコキシル基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、イソブロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；フェノキシ基、トリルオキシ基、バラメトキシフェノキシ基等のアリールオキシ基などを有するもの、及びアセチルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、ペンタフルオロアセチルアセトン、エチルアセトアセテート、サリチルアルデヒド、ジエチルマロネートなどを配位子として有するアルミニウム錯体があげられる。

本発明の触媒は、上述した有機ケイ素化合物の1種又は2種以上と、有機系アルミニウム化合物の1種又は2種以上とを所定の割合で配合することにより調製される。もつとも、これら2成分を予め配合せずに、使用に際して別々に反応系に添加することも、実質的には本発明の触媒の一使用態様であることは言うまでもない。

本発明の触媒は常温では空気中でも安定であり長期の貯蔵に適する。本発明の触媒は、エポキシ化合物に添加すると、約60℃という比較的低い温度以上でしかも水分の存在下で高い触媒活性を現わす。従つて、エポキシ樹脂組成物を調製した場合、得られた樹脂組成物は常温において安定で硬化せず、高い貯蔵安定性を有している。そして、

所要時に一定の加熱を施すと如めて触媒活性を発現せしめ、樹脂硬化物を得ることができる。なお、前述のように本発明の触媒が活性化するためには水分の存在が不可欠であるが、その量は極く微量で足り、樹脂組成物を調製した場合に組成物中に通常含まれている程度の水分で大体十分である。

このように、本発明の触媒は、空気中でも高い安定性を有するために取扱い、保存に特別の注意を要しないため極めて作業性が優れている。その上、この触媒を用いたエポキシ樹脂組成物も、高い貯蔵安定性を有する一方で比較的低い温度で硬化し得るものであるから、成形材料として極めて便利である。

本発明の触媒は、エポキシ化合物を重合または硬化させポリエーテル構造を有する化合物を製造する場合、硬化剤例えは酸無水物、ノボラツク樹脂等をも使用してコウポリマーを製造する場合のいずれにも使用することができる。

本発明の触媒の使用により重合されるエポキシ化合物としては、例えは、エチレンオキシド、ブロピレンオキシド、エピクロルヒドリン、2・3-ブテンオキシド、1・2-ブテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、シクロベンテンオキシド等の单官能性エポキシ化合物；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラツク型エポキシ樹脂、クレゾールノボラツク型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂；トリグリシルイソシアネート、ヒダントイソエポキシ樹脂のような含複素環エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ブロピレングリコールジグリシルエーテル、ペンタエリスリトール-ポリグリシルエーテル等の脂肪族系エポキシ樹脂、芳香族、脂肪族もしくは脂環式のカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、オーアリルフェノールノボラツク化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物、ジアリルビスフェノール化合物とエピクロルヒドリスとの反応生成物等のグリシルエーテル型エポキシ樹脂などの多官能性エポキシ化合物があげられる。

本発明の触媒を使用した場合のエポキシ化合物の反応条件は、エポキシ化合物の種類により一概には言えないが、一般に、エポキシ化合物100

重量部当り 0.001 ~ 1.0 重量部の添加量が普通であり、好ましくは 0.01 ~ 5 重量部添加することが望ましい。反応温度は約 60 ~ 200 ℃ で十分であり、好ましくは 100 ~ 180 ℃ である。

重合・硬化反応は、従来の有機金属化合物系触媒のように特に密閉系で行う必要はなく、空气中で十分である。

本発明のエポキシ化合物重合用触媒は、上述のように常温では空气中でも安定で取扱い易く、樹脂組成物の状態でも長期の貯蔵が可能である一方、比較的低温で高活性を示すとの利点があるほか、次のような優れた効果を奏することが確認された。即ち、所要の分子量を有するエポキシ重合体が高収率で得られ、エポキシ樹脂絶縁材料などに採用した場合には良好な電気的特性を有する樹脂硬化物が得られる。該樹脂硬化物の電気特性は、硬化温度が比較的低いにも拘らず良好である。更に、樹脂組成物を調製する場合には他の材料との相溶性が良く、特に無溶剤ワニスを調製する場合に都合がよい。

実施例 1

シクロヘキセンオキシド 20 cc、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム 0.1 g 及び $\equiv \text{SiOCH}_3$ 含有シリコーン樹脂 Q 1-3037 (商品名、トーレシリコーン(株)製; メチルフェニルシリコーン樹脂、メトキシ含量 1.8 重量%) 0.1 g を N_2 ガス置換のガラス製重合管に入れ、 N_2 置換かつ無水の状態で封管して 60 ℃ に 15 時間静置した。しかし、重合反応は進行しなかつた。

次に、この重合管の中に水 0.02 g 添加して、再び封管して 70 ℃ に 15 時間静置したところ、白色固体の重合体が収率 21 % で得られた。GPC により分子量を測定したら約 3000 ~ 4000 であった。

実施例 2

シクロヘキセンオキシド 20 cc、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム 0.05 g、ジフェニルメトキシシラン 0.07 g 及び水 0.08 g を、 N_2 ガス置換して封管した重合管内で 75 ℃ × 5 時間反応させた。白色固体の重合体が収率 5.3 % で得られた。分子量は約 4000 ~ 5000 であった。

比較例 1

シクロヘキセンオキシド 20 cc、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム 0.1 g を、 N_2 ガス置換して封管した重合管内で 60 ℃ × 48 時間置いた。しかし、重合体の収率は 0 % であった。

比較例 2

シクロヘキセンオキシド 20 cc、シリコーン樹脂 Q 1-3037、0.1 g、水 0.02 g を N_2 ガス置換して封管した重合管内で 60 ℃ × 48 時間置いた。しかし、重合反応は進まず、重合体の収率は 0 % であった。

比較例 3

シクロヘキセンオキシド 20 cc、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 錯体 0.1 g を、 N_2 ガスで置換して封管した重合管中で 40 ℃ × 48 時間反応させた。収率は約 15 80 % であったが、液状ポリマーであり、分子量は、800 であった。

比較例 4

シクロヘキセンオキシド 2 cc、 $\text{BF}_4 \cdot \text{OEt}_3$ 錯塩 0.1 g を N_2 ガスで置換して封管した重合管中で 40 ℃ × 15 時間反応させた。収率は、50 % であったが、液状ポリマーであった。

実施例 3

脂環式エポキシ樹脂チツノツクス 221 (商品名、チツノ(株)製、エポキシ当量 140) 100 g にジフェニルビニルエトキシシラン 2 g とトリス(アセチルアセトナト)アルミニウム 1 g を加えて樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を空气中で 150 ℃ × 15 時間の硬化処理を施し、厚さ 1 mm の樹脂板を作成した。この樹脂板 3.0 の $\tan \delta$ を測定したところ、180 ℃ で 1.71 % であった。

なお、前記樹脂組成物の初期粘度は 400 cp であつて、空气中、20 ℃ で保存したところ、粘度が 1000 cp 以上に増加するのに 30 日以上要した。

比較例 4

脂環式エポキシ樹脂チツノツクス 221、100 g に、 $\text{BF}_3 \cdot \text{モノエチルアミン} \cdot \text{錯体} 1 g$ を加えて樹脂組成物を調製した。

この樹脂組成物に空气中で、150 ℃ × 150 時間の硬化処理を施し、厚さ 1 mm の樹脂板を作成した。この樹脂板の $\tan \delta$ は、150 ℃ で 7 % であり、180 ℃ では過大のため測定不能であった。

なお樹脂組成物(初期粘度 400 cp)の粘度

11

は調製後5日で1000cpを越えた。

実施例 4

ビスフェノールA型エポキシ樹脂エピコート828(商品名、シエル社製;エポキシ当量190)100gに、トリフェニルエトキシシラン1gとトリス(アセチルアセトナト)アルミニウム1gを加えて樹脂組成物を調製した。

この樹脂組成物(初期粘度140p)を20℃に保存したところゲル化するのに40日以上要した。

調製した樹脂組成物に空気中で170℃×13時間の硬化処理を施して、厚さ1mmの透明な樹脂板を作成した。この樹脂板のtan δは180℃で6.9%であった。

比較例 5

ビスフェノールA型エポキシ樹脂エピコート828 100gにBF₃・モノエチルアミン3gを加えて樹脂組成物を調製した。

この樹脂組成物(初期粘度140p)を20℃に保存したところゲル化するのにわずか7日であつた。

調製した樹脂組成物に、空気中で150℃×15時間の硬化処理を施して、厚さ1mmの透明な樹脂板を作成した。この樹脂板のtan δは1.10

℃で急激に増加し測定不能であつた。

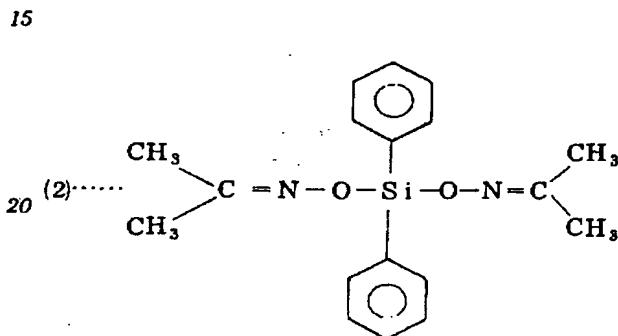
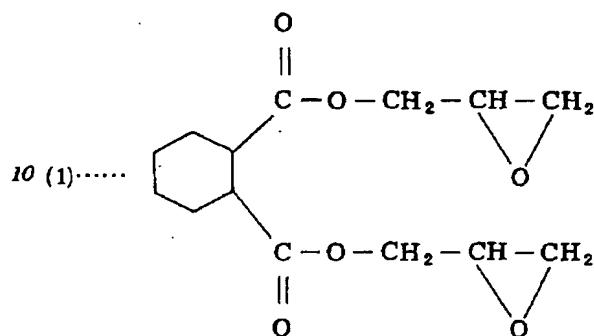
実施例5~8; 比較例6~8

- エポキシ樹脂:エピコート828、同1001(商品名、シエル化学社製;ビスフェノールA型、エポキシ当量500、分子量900)、同152(フェノールノボラツク型、エポキシ当量172~179)、ショーダイン540(商品名、昭和電工(株)製;式(I)のエポキシ化合物)
- アルミニウム錯体:トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム。
- 有機ケイ素化合物:④ジフェニルビニルアセトキシシラン、⑤トリフェニルエトキシシラン、

12

⑥1・5-ジメトキシ-ヘキサフェニルトリシロキサン、⑦式(2)の化合物。

- BF₃錯体:⑧BF₃・モノエチルアミン、⑨BF₃・ビペリジン。



25 上記の材料を表1に示した組成(重量部)に配合して、実施例5~8、比較例6~8のエポキシ樹脂組成物を調製した。それらのゲル化時間(200℃)、170℃16時間で硬化させた場合の硬化樹脂板のtan δ値、および封管中、室温におけるゲル化までの日数を測定し、結果も表1に示した。

実施例は、比較例に比して室温における安定性が優れよつてボットライフが長いこと、および適度の硬化時間(200℃)を有していることがわかる。即ち、ボットライフと硬化時間のバランスがとれ、保存性、作業性に優れている。

表 1

(重量部)

		実施例				比較例		
		5	6	7	8	6	7	8
エポキシ樹脂	エピコート 828	70	60	30	30	70	70	30
	" 1001	30		70	30	30	20	70
	" 152		30					
	ショーダイン 540		10		40		10	
A1 錫体	トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム	2	3	2	3			
有機ケイ素化合物	(a)		3					
	(b)			2				
	(c)	3						
	(d)				3			
BF ₃ 錫体	(a)						3	
	(b)					3		3
ゲル化時間(分)(200℃)		15	7	31	13	29	1	32
tan δ(%, 180℃)		5.9	6.5	5.6	6.9	測定不能	測定不能	測定不能
ゲル化日数(封管中)		30日以上(室温)	21日(室温)	7日(100℃)	30日以上(室温)	30日以上(室温)	8日(室温)	3日(100℃)

實施例9~13；比較例9、10

* 製、式(1)の脂環式エポキシ樹脂)。

・エポキシ樹脂: CY-350 (商品名、チバガ
ル社製成のエポキシ系エポキシ化合物)

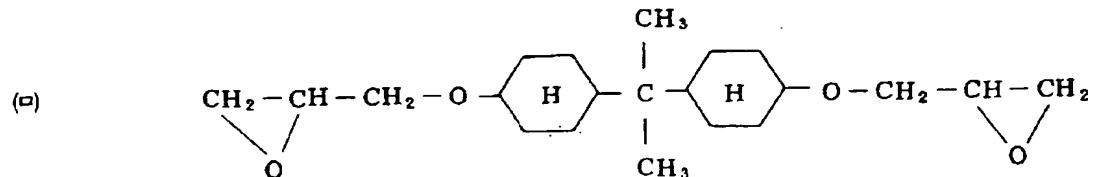
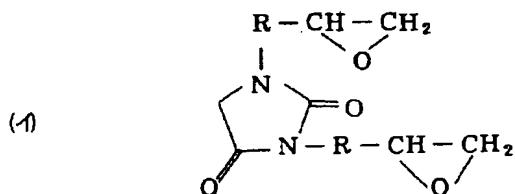
- ・アルミニウム錯体：トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム（ $Al(acac)_3$ ）。

イキ-社、式(1)のヒタントイン系エボキン化合物)、
エピクロン830(商品名、大日本インキ(株); 3
ビスフェノールF型)、エピコート828、式

・有機ケイ素化合物：②ジフェニルビニルエトキ

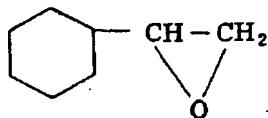
(四)の水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、
チツソノツクス206(商品名、チツソ(株)※

シラモニルヘンノイロヌトキシナシ。



15

(4)



16

上記材料を用いて表2に示すごとく配合(重量5%樹脂板のtan δ 値、封管中室温におけるゲル化部)し、実施例9~13、比較例9、10の樹脂組成物を調製した。それらのゲル化時間(200℃による)を測定した。その結果も表2に併せ示して、170℃16時間で硬化させた場合の硬化*た。

表 2

		実 施 例					比 較 例	
		9	10	11	12	13	9	10
エポキシ樹脂	CY-350	20	80		20		20	20
	エピクロン830	30		20	40		30	30
	式(4)の化合物					50		
	エピコート828	30		50	40	40	30	30
	チツソノツクス206	20	20	30		10	20	20
	Al化合物	Al(acac) ₃	2	2	2	2	2	
	有機ケイ素化合物	Ⓐ		2				
		Ⓑ	2	2				
	Ⓒ				2			
BF ₃ 錯体	BF ₃ ・モノエチルアミン							3
ゲル化時間(200℃)		5分	2分	3分	10分	6分	20分以上	1分
Tan δ (%, 180℃)		5.0	4.2	5.5	5.7	5.2	-*	測定不能
ゲル化日数(封管中、室温)		30日以上	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上	30日以上	8日
熱変形温度(℃)		155	180	151	145	139	-*	140

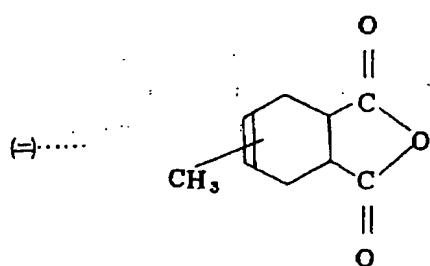
* 硬化不十分

実施例14~17; 比較例11、12

。

- ・エポキシ化合物: エピコート828、エピコート1001、ビスフェノールF。
- ・酸無水物系硬化剤: エピクロンB-570(商品名、大日本インキ(株); 下記式(4)の化合物)
- ・有機ケイ素化合物: ジメトキシジフェニルシラ
- ・有機系アルミニウム化合物: Ⓠアルミニウムイソプロポキシド、Ⓑアルミニウムステアレート、Ⓒトリス(アセチルアセトナト)アルミニウム
- ・BF₃・モノエチルアミン

17



18

* 上記の材料を表3に示す組成(重量部)に配合し、実施例14～17、比較例11、12の樹脂組成物を調製した。160℃、16時間で硬化させて得た硬化樹脂板の180℃におけるtan δ値および熱変形温度(DIN 53458による)を測定した。結果を同表に示した。

※

表 3

		実 施 例				比 較 例	
		14	15	16	17	11	12
エピコート828		70	50	30	40	30	30
〃 1001		30	50	30	40	30	30
エピクロンB-570				40		40	40
ビスフェノールF					20		
有機系Al化合物	Ⓐ	1					
	Ⓑ		2				
	Ⓒ			1	1		1
ジメトキシジフェニルシラン		3	3	1	1		
BF ₃ ・モノエチルアミン						2	
tan δ(%, 180℃)		5.2	5.5	4.6	5.9	測定不能	7.2
熱変形温度(℃)		92	90	130	85	120	125

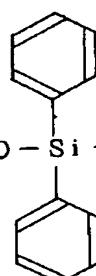
実施例18、19；比較例13～15

本発明の触媒(実施例18、19)と；本発明の触媒の構成要件の一つである加水分解性基と多重結合基とが直結したケイ素原子を有する有機ケイ素化合物の代わりに、ケイ素原子に直結した多重結合基を持たない有機ケイ素化合物を用いた触媒(比較例13～15)との触媒活性を比較した。³⁵

- ・エポキシ化合物：脂環式エポキシ樹脂チツソノツクス221(商品名、チツソ(株)製)。
- ・有機系アルミニウム化合物：トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム。
- ・有機ケイ素化合物：
- Ⓐ 2-(3・4-シクロヘキセンオキシ)エチルトリメトキシシラン

⑥ 3-(グリシジルオキシ)プロピルトリメトキシシラン

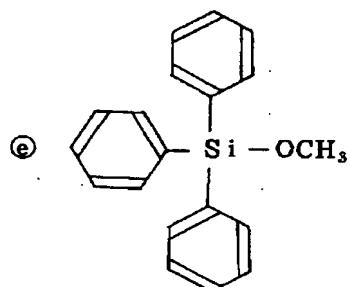
Ⓒ SiOCH₃ 含有シリコーン樹脂Q1-3037
(商品名、トーレシリコーン(株)製)



⑦ CH₃O-Si-OCH₃

40

19



20

* 上記材料を表4に示す組成(重量部)に配合し、実施例18、19及び比較例13～15の樹脂組成物を調製した。140℃において硬化させて、それぞれのゲル化時間を測定した。結果を同表に示した。

*

表 4

	実 施 例		比 較 例		
	1 8	1 9	1 3	1 4	1 5
エポキシ化合物	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
有機系A1化合物	1	1	1	1	1
有機ケイ素化合物	(a)		0.5		
	(b)			0.5	
	(c)				1
	(d)	1			
	(e)		1		
ゲル化時間(秒)	4	4	13	50	>180

本発明の触媒は、強力な触媒活性を有し、速硬化を必要とする部分の硬化に用いるのに最適である。